

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015273541

WPI Acc No: 2003-334472/\*200332\*

Cyclodextrin is used in production of cosmetic and dermatological compositions to give improved inorganic pigment distribution on the skin

Patent Assignee: BEIERSDORF AG (BEIE )

Inventor: BORMANN A; HARGENS B; LANZENDOERFER G; MAX H; NIELSEN J

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 10141683 | A1   | 20030306 | DE 1041683  | A    | 20010825 | 200332 B |

Priority Applications (No Type Date): DE 1041683 A 20010825

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|-------------|------|--------|-------------|--------------|
| DE 10141683 | A1   | 29     | A61K-007/00 |              |

Abstract (Basic): \*DE 10141683\* A1

NOVELTY - Use is claimed of a cyclodextrin in the production of cosmetic and dermatological compositions giving improved inorganic pigment distribution on the skin, the combination also acting to give compositions with reduced stickiness or greasiness (also claimed).

USE - Among the exemplified compositions are O/W and W/O emulsions, gels, tonics and lip-, foundation- and sunscreen-sticks.

ADVANTAGE - Not only is the pigment distribution improved, but the stability of O/W emulsions with high electrolyte concentrations is also improved.

pp; 29 DwgNo 0/0  
Derwent Class: D21; E13  
International Patent Class (Main): A61K-007/00



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 101 41 683 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
A 61 K 7/00

DE 101 41 683 A 1

⑯ Aktenzeichen: 101 41 683.0  
⑯ Anmeldetag: 25. 8. 2001  
⑯ Offenlegungstag: 6. 3. 2003

|  |  |
|--|--|
| ⑯ Anmelder:<br>Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE  | ⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:<br>DE 199 41 769 A1<br>DE 198 42 766 A1<br>DE 198 42 669 A1<br>DE 197 18 318 A1<br>FR 27 56 487 A1<br>GB 21 73 400 A<br>WO 98 56 340 A1<br>WO 98 18 439 A1 |
| ⑯ Erfinder:<br>Hargens, Birgit, 20257 Hamburg, DE; Nielsen, Jens, 24558 Henstedt-Ulzburg, DE; Bormann, Angelika, 22041 Hamburg, DE; Lanzendörfer, Ghita, Dr., 22087 Hamburg, DE; Max, Heiner, Dr., 22529 Hamburg, DE | JP Patent Abstracts of Japan:<br>11279206 A;<br>10152417 A;<br>10152416 A;<br>09216815 A;<br>05194153 A;   |

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Verwendung von Cyclodextrinen zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von anorganischen Pigmenten auf der Haut sowie kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem Gehalt an Cyclodextrinen und anorganischen Pigmenten
- ⑯ Verwendung von mindestens einem Cyclodextrin zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von mindestens einem Füllstoff auf der Haut sowie die Verwendung von Wirkstoffkombinationen aus mindestens einem Cyclodextrin und mindestens einem Füllstoff zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verringriger Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit.

DE 101 41 683 A 1

# DE 101 41 683 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Cyclodextrinen zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von Anorganischen Pigmenten auf der Haut sowie kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem Gehalt an Cyclodextrinen und Anorganischen Pigmenten.
- [0002] Die Haut ist das größte Organ des Menschen. Unter ihren vielen Funktionen (beispielsweise zur Wärmeregulation und als Sinnesorgan) ist die Barrierefunktion, die das Austrocknen der Haut (und damit letztlich des gesamten Organismus) verhindert, die wohl wichtigste. Gleichzeitig wirkt die Haut als Schutzeinrichtung gegen das Eindringen und die Aufnahme von außen kommender Stoffe. Bewirkt wird diese Barrierefunktion durch die Epidermis, welche als äußerste Schicht die eigentliche Schutzhülle gegenüber der Umwelt bildet. Mit etwa einem Zehntel der Gesamtdicke ist sie gleichzeitig die dünnste Schicht der Haut.
- [0003] Die Epidermis ist ein stratifiziertes Gewebe, in dem die äußere Schicht, die Hornschicht (Stratum corneum), den für die Barrierefunktion bedeutenden Teil darstellt. Das heute in der Fachwelt anerkannte Hautmodell von Elias (P. M. Elias, Structure and Function of the Stratum Corneum Permeability Barrier, Drug Dev. Res. 13, 1988, 97–105) beschreibt die Hornschicht als Zwei-Komponenten-System, ähnlich einer Ziegelsteinmauer (Ziegelstein-Mörtel-Modell). In diesem Modell entsprechen die Hornzellen (Korneozyten) den Ziegelsteinen, die komplex zusammengesetzte Lipidmembran in den Interzellularräumen entspricht dem Mörtel. Dieses System stellt im wesentlichen eine physikalische Barriere gegen hydrophile Substanzen dar, kann aber aufgrund seiner engen und mehrschichtigen Struktur gleichermaßen auch von lipophilen Substanzen nur schwer passiert werden.
- [0004] Die vorliegende Erfindung betrifft in einer besonderen Ausführungsform kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen mit verminderter Klebrigkeitsgefühl, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung von Wirkstoffen zur Herabminderung des Klebrigkeitsgefühls kosmetischer Zubereitungen.
- [0005] Außer ihrer Barrierefunktion gegen externe chemische und physikalische Einflüsse tragen die epidermalen Lipide auch zum Zusammenhalt der Hornschicht bei und haben Einfluß auf die Hautglätte. Im Gegensatz zu den Talgdrüsensaponipiden, die keinen geschlossenen Film auf der Haut ausbilden, sind die epidermalen Lipide über die gesamte Hornschicht verteilt.
- [0006] Das äußerst komplexe Zusammenwirken der feuchtigkeitsbindenden Substanzen und der Lipide der oberen Hauthorizonte ist für die Regulation der Hautfeuchte sehr wichtig. Daher enthalten Kosmetika in der Regel, neben ausgewogenen Lipidabmischungen und Wasser, wasserbindende Substanzen.
- [0007] Neben der chemischen Zusammensetzung ist jedoch auch das physikalische Verhalten dieser Substanzen von Bedeutung. Daher ist die Entwicklung von sehr gut bioverträglichen Emulgatoren bzw. Tensiden wünschenswert. Damit formulierte Produkte unterstützen die flüssigkristalline Organisation der Interzellulärlipide des Stratum Corneums und verbessern so die Barriereeigenschaften der Hornschicht. Besonders vorteilhaft ist es, wenn deren Molekülbestandteile aus natürlicherweise in der Epidermis vorkommenden Substanzen bestehen.
- [0008] Unter kosmetischer Hautpflege ist in erster Linie zu verstehen, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z. B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z. B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird.
- [0009] Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.
- [0010] Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliche Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.
- [0011] Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur sauberen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).
- [0012] Übliche kosmetische Darreichungsformen sind Emulsionen. Darunter versteht man im allgemeinen ein heterogenes System aus zwei miteinander nicht oder nur begrenzt mischbaren Flüssigkeiten, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. Die eine liegt dabei in Form von Tröpfchen vor (disperse oder innere Phase), während die andere Flüssigkeit eine kontinuierliche (kohärente oder innere Phase) bildet. Seltener Darreichungsformen sind multiple Emulsionen, also solche, welche in den Tröpfchen der dispergierten (oder diskontinuierlichen) Phase ihrerseits Tröpfchen einer weiteren dispergierten Phase enthalten, z. B. W/O/W-Emulsionen und O/W/O-Emulsionen.
- [0013] Neuere Erkenntnisse führten in letzter Zeit zu einem besseren Verständnis praxisrelevanter kosmetischer Emulsionen. Dabei geht man davon aus, daß die im Überschuß eingesetzten Emulgatorgemische lamellare flüssigkristalline Phasen bzw. kristalline Gelphasen ausbilden. In der Gelnetzwerktheorie werden Stabilität und physikochemische Eigenschaften solcher Emulsionen auf die Ausbildung von viskoelastischen Gelnetzwerken zurückgeführt.
- [0014] Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Ol-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.
- [0015] Um die Metastabilität von Emulsionen gewährleisten zu können, sind in der Regel grenzflächenaktive Substanzen, also Emulgatoren, nötig. An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren völlig unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen. So ist bekannt, daß bei manchen besonders empfindlichen Personen bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren und gleichzeitige Einwirkung von Sonnenlicht ausgelöst werden.
- [0016] Es ist möglich, emulgatorfreie Zubereitungen herzustellen, welche beispielsweise in einer wässrigen Phase dis-

# DE 101 41 683 A 1

pergierte Ölropfchen, ähnlich einer O/W-Emulsion, aufweisen. Voraussetzung dafür kann sein, daß die kontinuierliche wässrige Phase ein die dispergierte Phase stabilisierendes Gelgerüst aufweist und andere Umstände mehr. Solche Systeme werden gelegentlich Hydrodispersionen oder Oleodispersionen genannt, je nachdem, welches die disperse und welches die kontinuierliche Phase darstellt.

[0017] Es ist für die kosmetische Galenik aber weder nötig noch möglich, auf Emulgatoren ganz zu verzichten, zumal eine gewisse Auswahl an besonders milden Emulgatoren existiert. Allerdings besteht ein Mangel des Standes der Technik an einer befriedigend großen Vielfalt solcher Emulgatoren, welche dann auch das Anwendungsspektrum entsprechend milder und hautverträglicher kosmetischer Zubereitungen deutlich verbreitern würde. 5

[0018] So war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, kosmetische bzw. dermatologische Zubereitungen mit hervorragenden hautpflegenden Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. 10

[0019] Ein Nachteil insbesondere von O/W-Emulsionen ist oft deren mangelnde Stabilität gegenüber höheren Elektrolytkonzentrationen, was sich in Phasentrennung äußert. Dies kann zwar auch bei W/O-Emulsionen gelegentlich zu Problemen führen, tritt dort aber bei weitem nicht so in den Vordergrund wie bei O/W-Systemen. Zwar läßt sich diesen oft durch geeignete Wahl des Emulgatorsystems in gewissem Maße Abhilfe schaffen, es treten dann aber ebenso oft andere Nachteile auf. 15

[0020] Es ist andererseits oft wünschenswert, bestimmte Elektrolyte einzusetzen, um deren sonstige physikalische, chemische bzw. physiologische Eigenschaften nutzen zu können. 20

[0021] Üblicherweise werden die Konzentrationen aller Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in solchen Einheiten wie Gewichts-%, Mol-% und dergleichen angegeben. Aufgrund ihrer mehr oder minder stark ausgeprägten Dissoziation in Kationen und Anionen, oftmals in mehreren Dissoziationsstufen, erscheint es manchmal zweckmäßiger für die Schilderung der vorliegenden Erfindung und ihres technischen Hintergrundes, von der Ionenstärke eines gegebenen Elektrolytes in seiner Lösung auszugehen. 25

[0022] Die Ionenstärke I einer Elektrolytlösung ist definiert als

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

wobei  $c_i$  die Konzentrationen der einzelnen Ionensorten (in mol/l) und  $z_i$  deren Ladungszahlen darstellen. Die physikalische Einheit der Ionenstärke ist die einer Konzentration (mol/l).

[0023] Eine 1%ige (= 0,17-molare) Kochsalzlösung hat beispielsweise eine Ionenstärke I = 0,17. 30

[0024] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Lösungswege zu kosmetischen oder dermatologischen Emulsionen, insbesondere O/W-Emulsionen, aufzudecken, welche gegenüber erhöhten Elektrolytkonzentrationen – bzw. erhöhten Ionenstärken – stabil sind.

[0025] Natürlich ist dem Fachmann eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, stabile O/W-Zubereitungen zur kosmetischen oder dermatologischen Anwendung zu formulieren, beispielsweise in Form von Cremes und Salben, die im Bereich von Raum- bis Hauttemperatur streichfähig sind, oder als Lotionen und Milche, die in diesem Temperaturbereich eher fließfähig sind. Der Stand der Technik kennt allerdings nur wenige Formulierungen, die so dünnflüssig sind, daß sie beispielsweise sprühbar wären. 35

[0026] Zudem haben dünnflüssige Zubereitungen des Standes der Technik häufig den Nachteil, daß sie instabil, auf einen engen Anwendungsbereich oder eine begrenzte Einsatzstoffauswahl begrenzt sind. Dünflüssige Produkte, in denen beispielsweise stark polare Öle – wie die in handelsüblichen Produkten sonst häufig verwendeten Pflanzenöle – ausreichend stabilisiert sind, gibt es daher zur Zeit auf dem Markt nicht. 40

[0027] Unter dem Begriff "Viskosität" versteht man die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der gegenseitigen laminaren Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand (Zähigkeit, innere Reibung) entgegenzusetzen. Man definiert heute diese sogenannte dynamische Viskosität nach  $\eta = \tau/D$  als das Verhältnis der Schubspannung zum Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung. Für newtonsche Flüssigkeiten ist  $\eta$  bei gegebener Temperatur eine Stoffkonstante mit der SI-Einheit Pascalsekunde ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ). 45

[0028] Der Quotient  $v = \eta/\rho$  aus der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$  der Flüssigkeit wird als kinematische Viskosität  $v$  bezeichnet und in der SI-Einheit  $\text{m}^2/\text{s}$  angegeben.

[0029] Als Fluidität ( $\phi$ ) bezeichnet man den Kehrwert der Viskosität ( $\phi = 1/\eta$ ). Bei Salben und dergleichen wird der Gebrauchswert unter anderem mitbestimmt von der sogenannten Zügigkeit. Unter der Zügigkeit einer Salbe oder Salbengrundlage oder dergleichen versteht man deren Eigenschaft, beim Abstechen verschieden lange Fäden zu ziehen; dementsprechend unterscheidet man kurz- und langzügige Stoffe. 50

[0030] Während die graphische Darstellung des Fließverhaltens Newtonscher Flüssigkeiten bei gegebener Temperatur eine Gerade ergibt, zeigen sich bei den sogenannten nichtnewtonischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom jeweiligen Geschwindigkeitsgefälle  $D$  (Schergeschwindigkeit) bzw. der Schubspannung  $\tau$  oft erhebliche Abweichungen. In diesen Fällen läßt sich die sogenannte scheinbare Viskosität bestimmen, die zwar nicht der Newtonschen Gleichung gehorcht, aus der sich jedoch durch graphische Verfahren die wahren Viskositätswerte ermitteln lassen. 55

[0031] Die Fallkörperfviskosimetrie ist lediglich zur Untersuchung newtonscher Flüssigkeiten sowie von Gasen geeignet. Sie basiert auf dem Stokes-Gesetz, nach dem für das Fallen einer Kugel durch eine sie umströmende Flüssigkeit die dynamische Viskosität  $\eta$  aus

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_K - \rho_F) \cdot g}{9 \cdot v}$$

bestimmbar ist, wobei

$r$  = Radius der Kugel,  $v$  = Fallgeschwindigkeit,  $\rho_K$  = Dichte der Kugel,  $\rho_F$  = Dichte der Flüssigkeit und  $g$  = Fallbeschleunigung. 65

# DE 101 41 683 A 1

[0032] O/W-Emulsionen mit einer geringen Viskosität, die eine Lagerstabilität aufweisen, wie sie für marktgängige Produkte gefordert wird, sind nach dem Stand der Technik nur sehr aufwendig zu formulieren. Dementsprechend ist das Angebot an derartigen Formulierungen äußerst gering. Gleichwohl könnten derartige Formulierungen dem Verbraucher bisher nicht bekannte kosmetische Leistungen bieten.

5 [0033] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zubereitungen zur Verfügung zustellen, welche eine sehr geringe Viskosität haben und nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen.

[0034] Die Definition für den HLB-Wert ist für Polyolfettsäureester gegeben durch die Formel I

$$\text{HLB} = 20 * (1 - S/A)$$

10 [0035] Für eine Gruppe von Emulgatoren, deren hydrophiler Anteil nur aus Ethylenoxideinheiten besteht, gilt die Formel II

$$\text{HLB} = E/5$$

15 wobei

S = Verseifungszahl des Esters,

A = Säurezahl der zurückgewonnenen Säure

E = Massenanteil Ethylenoxid (in %) am Gesamt molekül

20 bedeuten.

[0036] Emulgatoren mit HLB-Werten von 6–8 sind im allgemeinen W/O-Emulgatoren, solche mit HLB-Werten von 8–18 sind im allgemeinen O/W-Emulgatoren.

[0037] Literatur: "Kosmetik – Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel"; W. Umbach (Hrsg.), Georg Thieme Verlag 1988.

25 [0038] Hydrophile Emulgatoren (mit hohen HLB-Werten) sind in der Regel O/W-Emulgatoren. Demgemäß sind hydrophobe oder lipophile Emulgatoren (mit niedrigen HLB-Werten) in der Regel W/O-Emulgatoren.

[0039] Die US-Patentschrift 4,931,210 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von W/O/W-Emulsion, wobei als Emulgatoren Polyglycerinpolyricinoleate verwendet werden.

30 [0040] Die Tröpfchendurchmesser der gewöhnlichen "einfachen", also nichtmultiplen Emulsionen liegen im Bereich von ca 1 µm bis ca. 50 µm. Solche "Makroemulsionen" sind, ohne weitere färbende Zusätze, milchig weiß gefärbt und opak. Feinere "Makroemulsionen", deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca.  $10^{-1}$  µm bis ca. 1 µm liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulich weiß gefärbt und opak. Solche "Makroemulsionen" haben für gewöhnlich hohe Viskosität.

35 [0041] Mizellaren und molekularen Lösungen mit Partikeldurchmessern kleiner als ca.  $10^{-2}$  µm, die allerdings nicht mehr als echte Emulsionen aufzufassen sind, ist vorbehalten, klar und transparent zu erscheinen.

[0042] Der Tröpfchendurchmesser von Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa  $10^{-2}$  µm bis etwa  $10^{-1}$  µm. Mikroemulsionen sind transluzent und meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers.

40 [0043] Vorteil von Mikroemulsionen ist, daß in der dispersen Phase Wirkstoffe wesentlich feiner dispers vorliegen können als in der dispersen Phase von "Makroemulsionen". Ein weiterer Vorteil ist, daß sie aufgrund ihrer niedrigen Viskosität versprühbar sind. Werden Mikroemulsionen als Kosmetika verwendet, zeichnen sich entsprechende Produkte durch hohe kosmetische Eleganz aus.

[0044] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, diesen Übelständen Abhilfe zu schaffen.

45 [0045] Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche den Zustand der Haut deutlich verbessern, insbesondere die Hautrauhigkeit vermindern.

[0046] Es ist zwar bekannt, durch Hinzufügen bestimmter Substanzen, beispielsweise einiger ausgewählter Puderstoffe, insbesondere Talkum, ein Klebrigkeitsgefühl oder auch Schmierigkeitsgefühl zu reduzieren. Davon abgesehen, daß dieses nur selten vollständig gelingt, wird durch einen solchen Zusatz auch die Viskosität des betreffenden Produktes verändert und die Stabilität verringert.

50 [0047] Aufgabe war daher, all diesen den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten Produkte mit verringriger Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit zur Verfügung gestellt werden. Produkte auf dem Gebiete der pflegenden Kosmetik, der dekorativen Kosmetik und der pharmakologischen Galenik sollten gleichermaßen von den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik befreit werden.

[0048] Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Zubereitungen zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

[0049] Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

60 [0050] Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorherzusehen, daß Verwendung von mindestens einem Cyclodextrin zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von mindestens einem anorganischen Pigment auf der Haut sowie die Verwendung von Wirkstoffkombinationen aus mindestens einem Cyclodextrin und mindestens einem Anorganischen Pigment zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verringriger Klebrigkeit bzw. Schmierigkeit den Nachteilen des Standes der Technik abheften.

[0051] Die EP 867 175 beschreibt den Einsatz von in  $\gamma$ -Cyclodextrin verkapseltem, stabilisiertem Retinol in der Kosmetik. Die EP 392 608 B1 beschreibt feste Konsumproduktzusammensetzung mit Retinol in Cyclodextrin mit kleinem Partikeldurchmesser (auch: US 5,543,157). Die US 5,851,538 und US 5,145,675 beschreiben die Verkapselung von Re-

# DE 101 41 683 A 1

tinoiden in sogenannten Mikroschwämmchen aus synthetischen Polymeren mit verbesserter Stabilität und reduzierter Irritation beschrieben. Die US 5,855,826 wird die Verkapselung von Retiol in natürlichen Polymeren (z. B. Kollagen, Chitin, Gelatine) beschrieben.

[0052] Diese Schriften konnten indes nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung ebnen.

5

[0053] Kosmetische und dermatologische Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, anorganische Pigmente, welche röntgenamorph oder nichtröntgenamorph sind, auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans ( $TiO_2$ ), Zinks ( $ZnO$ ), Eisens (z. B.  $Fe_2O_3$ ), Zirkoniums ( $ZrO_2$ ), Siliciums ( $SiO_2$ ), Mangans (z. B.  $MnO$ ), Aluminiums ( $Al_2O_3$ ), Cers (z. B.  $Ce_2O_3$ ), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von  $TiO_2$ .

10

[0054] Röntgenamorphe Oxidpigmente sind Metalloxide oder Halbmetalloxide, welche bei Röntgenbeugungsexperimenten keine oder keine erkennliche Kristallstruktur erkennen lassen. Oftmals sind solche Pigmente durch Flammenreaktion erhältlich, beispielsweise dadurch, daß ein Metall- oder Halbmetallhalogenid mit Wasserstoff und Luft (oder reinem Sauerstoff) in einer Flamme umgesetzt wird.

15

[0055] In kosmetischen, dermatologischen oder pharmazeutischen Formulierungen werden röntgenamorphe Oxidpigmente als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel, Fließhilfsmittel, zur Emulsions- und Dispersionsstabilisierung und als Trägersubstanz (beispielsweise zur Volumenerhöhung von feinteiligen Pulvern oder Pudern) eingesetzt.

20

[0056] Bekannte und in der kosmetischen oder dermatologischen Galenik oftmals verwendete röntgenamorphe Oxidpigmente sind die Siliciumoxide des Typs Aerosil® (CAS-Nr. 7631-86-9). Aerosile®, erhältlich von der Gesellschaft DEGUSSA, zeichnen sich durch geringe Partikelgröße (z. B. zwischen 5 und 40 nm) aus, wobei die Partikel als kugelförmige Teilchen sehr einheitlicher Abmessung anzusehen sind. Makroskopisch sind Aerosile® als lockere, weiße Pulver erkennlich. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind röntgenamorphe Siliciumdioxidpigmente besonders vorteilhaft, und unter diesen gerade solche des Aerosil®-Typs bevorzugt.

25

[0057] Vorteilhafte Aerosil®-Typen sind beispielsweise Aerosil® OX50, Aerosil® 130, Aerosil® 150, Aerosil® 200, Aerosil® 300, Aerosil® 380, Aerosil® MOX 80, Aerosil® MOX 170, Aerosil® COK 84, Aerosil® R 202, Aerosil® R 805, Aerosil® R 812, Aerosil® R 972, Aerosil® R 974, Aerosil® R976.

30

[0058] Erfindungsgemäß enthalten kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% röntgenamorphe Oxidpigmente.

35

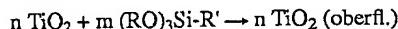
[0059] Die nichtröntgenamorphen anorganischen Pigmente liegen erfindungsgemäß vorteilhaft in hydrophober Form vor, d. h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind.

[0060] Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

40

[0061] Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß

45



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

50

[0062] Vorteilhafte  $TiO_2$ -Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen T 805 von der Firma Degussa erhältlich.

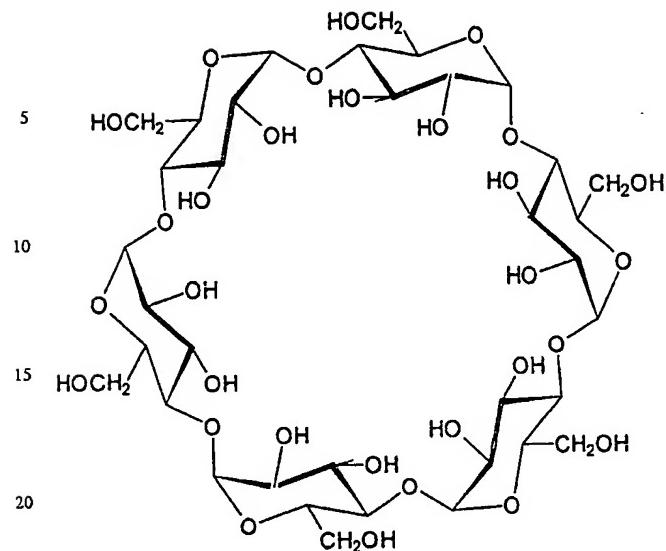
55

[0063] Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1-30 Gew.-%, bevorzugt 0,1-10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

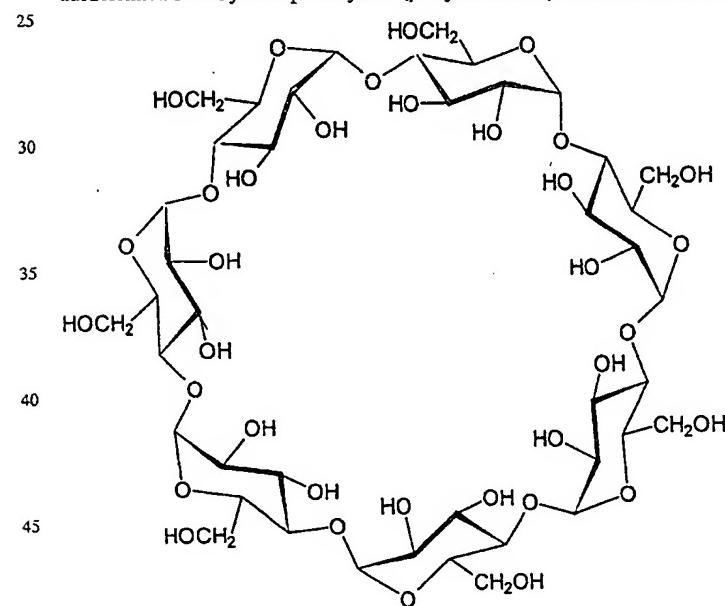
60

[0064] Cyclodextreine (Cycloamylosen, Cycloglucane) sind in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen bekannt. Oftmals werden diese Substanzen zur "molekularen Verkapselung" verwendet, also als schützende Umhüllung empfindlicher Moleküle. Es handelt sich dabei um 6, 7, 8 oder noch mehr  $\alpha$ -1,4-verknüpfte Glucoseeinheiten, wobei die Cyclohexaamyllose ( $\alpha$ -Cyclodextrin) sich durch die Struktur

65



auszeichnet. Die Cycloheptaamylose ( $\beta$ -Cyclodextrin) zeichnet sich durch die Struktur

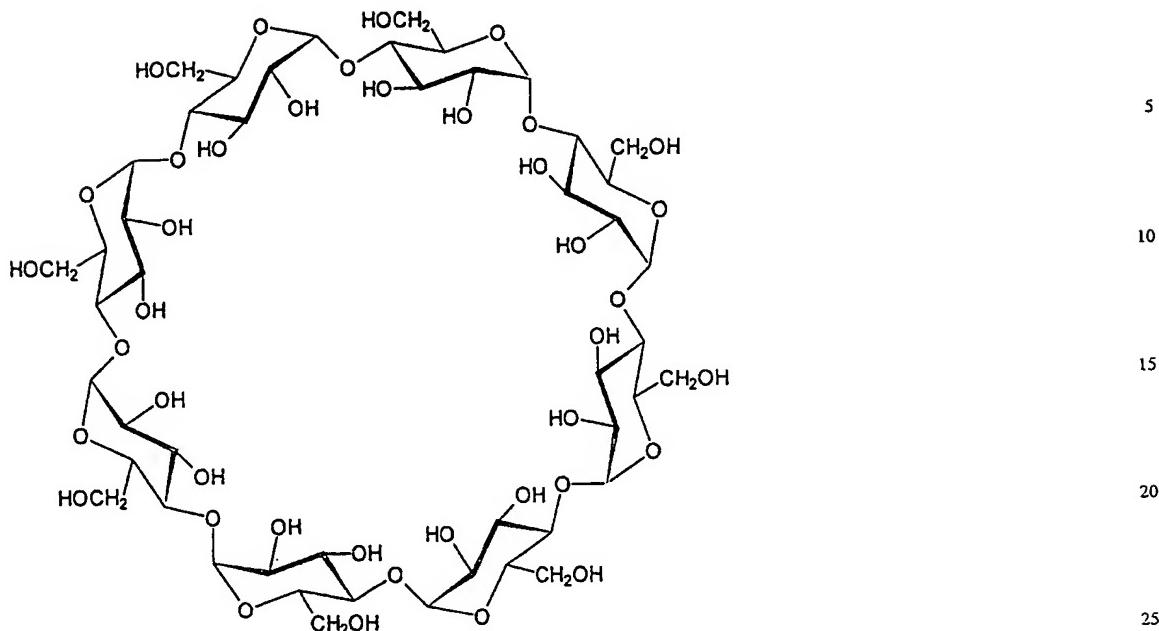


aus. Die Cyclooctaamylose ( $\gamma$ -Cyclodextrin) zeichnet sich durch die Struktur

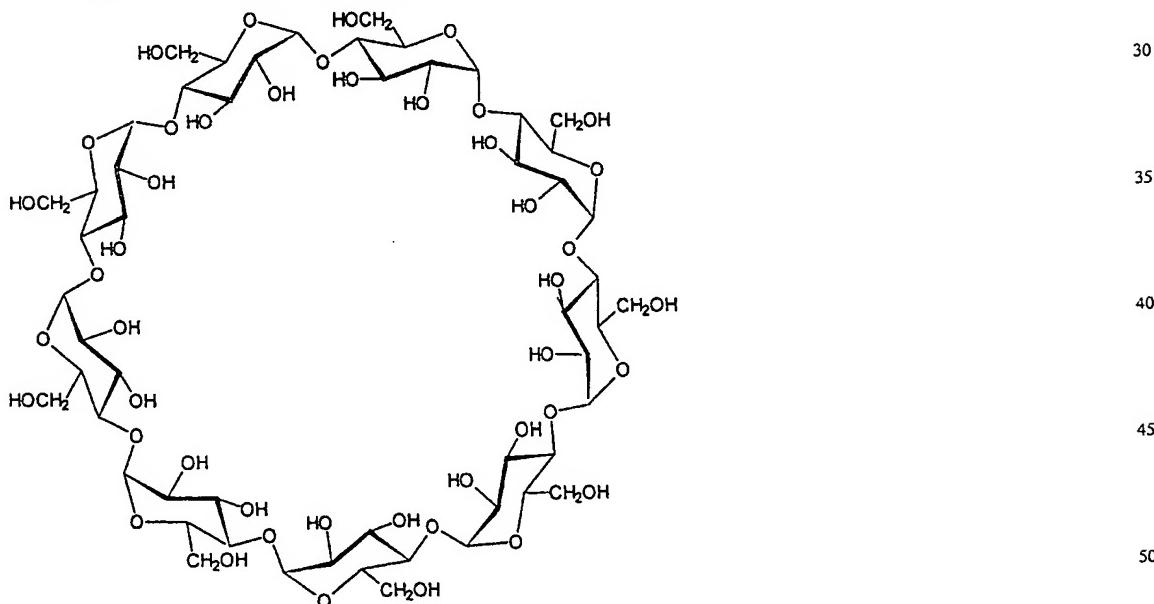
55

60

65



aus. Die Cycloenneaamyllose ( $\delta$ -Cyclodextrin) zeichnet sich durch die Struktur



aus.

[0065] Weiterhin können im Rahmen dieses Patentes polar- und unpolar- substituierte Cyclodextrine eingesetzte werden. Hierzu gehören vorzugsweise aber nicht ausschließlich Methyl-, Ethyl- sowie Hydroxypropyl-Cyclodextrin.

[0066] Es ist von Vorteil, das oder die Einschlüsseverbindungen von Retinoiden, insbesondere Retinol in Cyclodextrinen aus solchen Substanzen zu wählen, wie sie in der EP 867 175 beschrieben werden.

[0067] Es kann ferner erfundungsgemäß günstig sein, den Zubereitungen gemäß der Erfindung Farbstoffe bzw. Farbpigmente zuzufügen.

[0068] Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO(OH)) und/oder Zinnoxid. Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

| <b>Chemische oder sonstige Bezeichnung</b>             | <b>CIN</b> | <b>Farbe</b> |
|--|------------|--------------|
| Pigment Green  | 10006      | grün         |
| 5 Acid Green 1   | 10020      | grün         |
| 2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfosäure              | 10316      | gelb         |
| 10 Pigment Yellow 1                                    | 11680      | gelb         |
| Pigment Yellow 3                                       | 11710      | gelb         |
| Pigment Orange 1                                       | 11725      | orange       |
| 15 2,4-Dihydroxyazobenzol                              | 11920      | orange       |
| Solvent Red 3  | 12010      | rot          |
| 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin | 12085      | rot          |
| 20 Pigment Red 3                                       | 12120      | rot          |
| 25   |            |              |
| 30   |            |              |
| 35   |            |              |
| 40   |            |              |
| 45   |            |              |
| 50   |            |              |
| 55   |            |              |
| 60   |            |              |
| 65   |            |              |

| Chemische oder sonstige Bezeichnung  | CIN   | Farbe  |    |
|--|-------|--------|----|
| Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G  | 12150 | rot    |    |
| Pigment Red 112  | 12370 | rot    | 5  |
| Pigment Red 7  | 12420 | rot    |    |
| Pigment Brown 1  | 12480 | braun  |    |
| 4-(2'-Methoxy-5'-sulfosäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hydroxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy-2-naphthoësäureanilid | 12490 | rot    | 10 |
| Disperse Yellow 16   | 12700 | gelb   | 15 |
| 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure  | 13015 | gelb   |    |
| 2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure  | 14270 | orange |    |
| 2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-hydroxynaphthalin-4-sulfosäure  | 14700 | rot    | 20 |
| 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure  | 14720 | rot    | 25 |
| 2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosäure   | 14815 | rot    |    |
| 1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin  | 15510 | orange |    |
| 1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin   | 15525 | rot    | 30 |
| 1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-hydroxynaphthalin  | 15580 | rot    |    |
| 1-(4',(8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin  | 15620 | rot    | 35 |
| 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure   | 15630 | rot    |    |
| 3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure  | 15800 | rot    |    |
| 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure   | 15850 | rot    | 40 |
| 1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure                                    | 15865 | rot    |    |
| 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure  | 15880 | rot    | 45 |
| 1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure  | 15980 | orange |    |
| 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure  | 15985 | gelb   | 50 |
| Allura Red   | 16035 | rot    |    |
| 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure  | 16185 | rot    |    |
| Acid Orange 10   | 16230 | orange | 55 |
| 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure  | 16255 | rot    |    |
| 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-trisulfosäure   | 16290 | rot    | 60 |

|    | Chemische oder sonstige Bezeichnung   | CIN   | Farbe        |
|----|---|-------|--------------|
| 5  | 8-Amino-2 -phenylazo- 1 -naphthol-3,6-disulfosäure  | 17200 | rot          |
|    | Acid Red 1  | 18050 | rot          |
|    | Acid Red 155  | 18130 | rot          |
| 10 | Acid Yellow 121   | 18690 | gelb         |
|    | Acid Red 180  | 18736 | rot          |
|    | Acid Yellow 11  | 18820 | gelb         |
| 15 | Acid Yellow 17  | 18965 | gelb         |
|    | 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure                         | 19140 | gelb         |
| 20 | Pigment Yellow 16   | 20040 | gelb         |
|    | 2,6-(4'-Sulfo-2", 4"-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxy-benzol                                   | 20170 | orange       |
| 25 | Acid Black 1  | 20470 | schwarz<br>z |
| 30 | Pigment Yellow 13   | 21100 | gelb         |
|    | Pigment Yellow 83   | 21108 | gelb         |
|    | Solvent Yellow  | 21230 | gelb         |
| 35 | Acid Red 163  | 24790 | rot          |
|    | Acid Red 73   | 27290 | rot          |
| 40 | 2-[4'-(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure | 27755 | schwarz      |
|    | 4'-(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydroxy-                                      | 28440 | schwarz      |
| 45 | 8-acetyl-aminonaphthalin-3,5-disulfosäure   |       |              |
|    | Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60  | 40215 | orange       |
|    | Food Yellow   | 40800 | orange       |
| 50 | trans-β-Apo-8'-Carotinaldehyd ( $C_{30}$ )  | 40820 | orange       |
|    | trans-Apo-8'-Carotinsäure ( $C_{30}$ )-ethylester   | 40825 | orange       |
|    | Canthaxanthin   | 40850 | orange       |
| 55 | Acid Blue 1   | 42045 | blau         |
|    | 2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4"-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol                                    | 42051 | blau         |
| 60 |   |       |              |

DE 101 41 683 A 1

| Chemische oder sonstige Bezeichnung   | CIN   | Farbe   |    |
|---|-------|---------|----|
| 4-[(-4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfo-phenyl)-(methylen)-1-(N-ethylN-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin] | 42053 | grün    | 5  |
| Acid Blue 7   | 42080 | blau    | 10 |
| (N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methylen-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin        | 42090 | blau    |    |
| Acid Green 9  | 42100 | grün    | 15 |
| Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchsonimmonium   | 42170 | grün    |    |
| Basic Violet 14   | 42510 | violett | 20 |
| Basic Violet 2  | 42520 | violett |    |
| 2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4''-(N-diethyl)-amino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzyl-fuchsonimmonium                | 42735 | blau    | 25 |
| 4'-(N-Dimethyl)-amino-4''-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-dimethyl-fuchsonimmonium  | 44045 | blau    | 30 |
| 2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylamino-naphthofuchsonimmonium   | 44090 | grün    |    |
| Acid Red 52   | 45100 | rot     | 35 |
| 3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylamino)-9-(2''-carboxyphenyl)-xanthiumsalz                                     | 45190 | violett |    |
| Acid Red 50   | 45220 | rot     | 40 |
| Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure   | 45350 | gelb    |    |
| 4,5-Dibromfluorescein   | 45370 | orange  | 45 |
| 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein  | 45380 | rot     |    |
| Solvent Dye   | 45396 | orange  |    |
| Acid Red 98   | 45405 | rot     | 50 |
| 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein   | 45410 | rot     |    |
| 4,5-Diodfluorescein   | 45425 | rot     |    |
| 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein   | 45430 | rot     | 55 |
| Chinophthalon   | 47000 | gelb    |    |
| Chinophthalon-disulfosäure  | 47005 | gelb    | 60 |

65

| Chemische oder sonstige Bezeichnung                | CIN   | Farbe   |
|--|-------|---------|
| Acid Violet 50                                     | 50325 | violett |
| 5 Acid Black 2                                     | 50420 | schwarz |
| Pigment Violet 23                                  | 51319 | violett |
| 1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Aluminiumkomplex    | 58000 | rot     |
| 10 3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure                    | 59040 | grün    |
| 1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon             | 60724 | violett |
| 15 1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon | 60725 | violett |
| Acid Violet 23                                     | 60730 | violett |
| 1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon         | 61565 | grün    |
| 20 1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon      | 61570 | grün    |
| Acid Blue 80                                       | 61585 | blau    |
| Acid Blue 62                                       | 62045 | blau    |
| 25 N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin         | 69800 | blau    |
| Vat Blue 6; Pigment Blue 64                        | 69825 | blau    |
| 30 Vat Orange 7                                    | 71105 | orange  |
| Indigo   | 73000 | blau    |
| Indigo-disulfosäure                                | 73015 | blau    |
| 35 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo            | 73360 | rot     |
| 5,5'-Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo               | 73385 | violett |
| Quinacridone Violet 19                             | 73900 | violett |
| 40 Pigment Red 122                                 | 73915 | rot     |
| Pigment Blue 16                                    | 74100 | blau    |
| 45 Phthalocyanine                                  | 74160 | blau    |
| Direct Blue 86                                     | 74180 | blau    |
| Chlorierte Phthalocyanine                          | 74260 | grün    |
| 50 Natural Yellow 6,19; Natural Red 1              | 75100 | gelb    |
| Bixin, Nor-Bixin                                   | 75120 | orange  |
| Lycopin  | 75125 | gelb    |
| 55 trans-alpha-, beta- bzw. gamma-Carotin          | 75130 | orange  |
| Keto- und/oder Hydroxylderivate des Carotins       | 75135 | gelb    |
| 60 Guanin oder Perlglanzmittel                     | 75170 | weiß    |

DE 101 41 683 A.1

| Chemische oder sonstige Bezeichnung  | CIN     | Farbe   |    |
|--|---------|---------|----|
| 1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion                            | 75300   | gelb    |    |
| Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure   | 75470   | rot     | 5  |
| Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle<br>und Chlorophylline       | 75810   | grün    |    |
| Aluminium  | 77000   | weiß    | 10 |
| Tonerdehydrat  | 77002   | weiß    |    |
| Wasserhaltige Aluminiumsilikate  | 77004   | weiß    | 15 |
| Ultramarin   | 77007   | blau    |    |
| Pigment Red 101 und 102  | 77015   | rot     |    |
| Bariumsulfat   | 77120   | weiß    | 20 |
| Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer                                      | 77163   | weiß    |    |
| Calciumcarbonat  | 77220   | weiß    |    |
| Calciumsulfat  | 77231   | weiß    | 25 |
| Kohlenstoff  | 77266   | schwarz |    |
| Pigment Black 9  | 77267   | schwarz | 30 |
| Carbo medicinalis vegetabilis  | 77268:1 | schwarz |    |
| Chromoxid  | 77288   | grün    |    |
| Chromoxid, wasserhaltig  | 77289   | grün    | 35 |
| Pigment Blue 28, Pigment Green 14  | 77346   | grün    |    |
| Pigment Metal 2  | 77400   | braun   |    |
| Gold   | 77480   | braun   | 40 |
| Eisenoxide und -hydroxide  | 77489   | orange  |    |
| Eisenoxid  | 77491   | rot     |    |
| Eisenoxidhydrat  | 77492   | gelb    | 45 |
| Eisenoxid  | 77499   | schwarz |    |
| Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyanoferrat                             | 77510   | blau    | 50 |
| Pigment White 18   | 77713   | weiß    |    |
| Mangananimoniumdiphosphat  | 77742   | violett |    |
| Manganphosphat; Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 7 H <sub>2</sub> O | 77745   | rot     | 55 |
| Silber   | 77820   | weiß    |    |
| Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer   | 77891   | weiß    | 60 |

65

| Chemische oder sonstige Bezeichnung                       | CIN   | Farbe  |
|---|-------|--------|
| Zinkoxid  | 77947 | weiß   |
| 5 6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin |       | gelb   |
| Zuckerkulör   |       | braun  |
| 10 Capsanthin, Capsorubin                                 |       | orange |
| Betanin   |       | rot    |
| 15 Benzopyryliumsalze, Anthocyane                         |       | rot    |
| Aluminium-, Zink-, Magnesium- und Calciumstearat          |       | weiß   |
| Bromthymolblau  |       | blau   |
| Bromkresolgrün  |       | grün   |
| 20 Acid Red 195   |       | rot    |

[0069] Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrere Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen: 2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin,, Calcium- und Bariumsalze der 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure,, Aluminiumsalz der 8-Amino-2-phenylazo-1-naphthol-3,6-disulfonsäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxypyrazolon-3-carbonsäure, Aluminiumsalz des (N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl- (2-sulfophenyl) -methylene-(N-ethyl-N-psulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein 30 Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, 4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorindigo, rotes und schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77 492), Manganammoniumdiphosphat, Ultramann, Chromoxid und Chromhydroxid, Eisenhexacyanoferrat und Titandioxid.

[0070] Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakte,  $\beta$ -Carotin oder Cochenille.

- 35 1. Natürliche Perlglanzpigmente, wie z. B.
- 2. "Fischsilber" (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) und "Perlmutter" (vermahlene Muschelschalen)
- 3. Monokristalline Perlglanzpigmente wie z. B. Bismuthoxychlorid (BiOCl)
- 40 4. Schicht-Substrat Pigmente: z. B. Glimmer/Metallocid

[0071] Basis für Perlglanzpigmente sind beispielsweise pulvelförmige Pigmente oder Ricinusöldispersionen von Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid sowie Bismutoxychlorid und/oder Titandioxid auf Glimmer. Insbesondere vorteilhaft ist z. B. das unter der CIN 77163 aufgelistete Glanzpigment.

45 [0072] Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Metallocid:

50

55

60

65

| <u>Gruppe</u>                        | <u>Belegung / Schichtdicke</u>                    | <u>Farbe</u> |    |
|--------------------------------------|---|--------------|----|
| <u>Silberweiße Perlglanzpigmente</u> | TiO <sub>2</sub> : 40 – 60 nm                     | silber       | 5  |
| <u>Interferenzpigmente</u>           | TiO <sub>2</sub> : 60 – 80 nm                     | gelb         |    |
|                                      | TiO <sub>2</sub> : 80 – 100 nm                    | rot          | 10 |
|                                      | TiO <sub>2</sub> : 100 – 140 nm                   | blau         |    |
|                                      | TiO <sub>2</sub> : 120 – 160 nm                   | grün         |    |
| <u>Farbglanzpigmente</u>             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | bronze       | 15 |
|                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | kupfer       |    |
|                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | rot          |    |
|                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | rotviolett   | 20 |
|                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | rotgrün      |    |
|                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | schwarz      |    |
| <u>Kombinationspigmente</u>          | TiO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Goldtöne     |    |
|                                      | TiO <sub>2</sub> / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | grün         | 30 |
|                                      | TiO <sub>2</sub> / Berliner Blau                  | tiefblau     |    |
|                                      | TiO <sub>2</sub> / Carmin                         | rot          | 35 |

[0073] Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona oder Dicrona erhältlichen Perlglanzpigmente.

[0074] Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und der gleichen mehr. Vorteilhaft sind z. B. mit TiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete SiO<sub>2</sub>-Partikel ("Ronaspheren"), die von der Firma Merck vertrieben werden und sich besonders für die optische Reduktion feiner Fältchen eignen.

[0075] Es kann darüber hinaus von Vorteil sein, gänzlich auf ein Substrat wie Glimmer zu verzichten. Besonders bevorzugt sind Perlglanzpigmente, welche unter der Verwendung von SiO<sub>2</sub> hergestellt werden. Solche Pigmente, die auch zusätzlich gonichromatische Effekte haben können, sind z. B. unter dem Handelsnamen Sicopearl Fantastico bei der Firma BASF erhältlich.

[0076] Weiterhin vorteilhaft können Pigmente der Firma Engelhard/Mearl auf Basis von Calcium Natrium Borosilikat, die mit Titandioxid beschichtet sind, eingesetzt werden. Diese sind unter dem Namen Reflecks erhältlich. Sie weisen durch ihrer Partikelgröße von 40–180 µm zusätzlich zu der Farbe einen Glitzereffekt auf.

[0077] Besonders vorteilhaft sind ferner auch Effektpigmente, welche unter der Handelsbezeichnung Metasomes Standard/Glitter in verschiedenen Farben (yellow, red, green, blue) von der Firma Flora Tech erhältlich sind. Die Glitterpartikel liegen hierbei in Gemischen mit verschiedenen Hilfs- und Farbstoffen (wie beispielsweise den Farbstoffen mit den Colour Index (CI) Nummern 19140, 77007, 77289, 77491) vor.

[0078] Die Farbstoffe und Pigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Farbstoffe und farbgebenden Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0079] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen lassen sich problemlos üblichen kosmetischen Zubereitungen, vorteilhaft Lichtschutzzubereitungen, aber auch gewünschtenfalls anderen Zubereitungen, beispielsweise pharmazeutischen Zubereitungen einverleiben.

[0080] Es ist erfindungsgemäß insbesondere äußerst vorteilhaft, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff bzw. kosmetische oder topische dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendtem Wirkstoff zur kosmetischen oder dermatologischen Behandlung oder Prophylaxe unerwünschter Hautzustände zu verwenden.

[0081] Die Gesamtmenge an Cyclodextrinen, insbesondere β-Cyclodextrin und/oder γ-Cyclodextrin in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,05–20,0 Gew.-%, bevorzugt

# DE 101 41 683 A 1

0,5–10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0082] Es ist von Vorteil, Gewichtsverhältnisse zwischen mindestens einem Cyclodextrin einerseits und mindestens einem Füllstoff andererseits aus dem Bereich von 50 : 1 bis 1 : 50, vorteilhaft aus dem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 50, insbesondere vorteilhaft 2 : 1 bis 1 : 2 zu wählen.

5 [0083] Die erfindungsgemäß verwendete Kombination aus mindestens einem Cyclodextrin und mindestens einem Füllstoff wird im Rahmen dieser Schrift auch kollektiv als "erfindungsgemäßer Wirkstoff" oder "erfindungsgemäß verwendeter Wirkstoff" oder "erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkombination" bezeichnet bzw. mit sinnverwandten Bezeichnungen belegt.

10 [0084] Erfindungsgemäß können die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können wie üblich zusammengesetzt sein und zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkeprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Sie enthalten bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0–5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen.

15 [0085] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen bzw. kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, solche Wirkstoffkombinationen enthaltend Komplexbildner zuzufügen.

[0086] Komplexbildner sind an sich bekannte Hilfsstoffe der Kosmetologie bzw. der medizinischen Galenik. Durch die Komplexierung von störenden Metallen wie Mn, Fe, Cu und anderer können beispielsweise unerwünschte chemische Reaktionen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen verhindert werden.

20 [0087] Komplexbildner, insbesondere Chelatoren, bilden mit Metallatomen Komplexe, welche bei Vorliegen eines oder mehrerer mehrbasiger Komplexbildner, also Chelatoren, Metallacyclen darstellen. Chelate stellen Verbindungen dar, in denen ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verbindungen durch Komplexbildung über ein Metall-Atom od. -Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Metalls ab. Voraussetzung für die Chelatbildung ist, daß die mit dem Metall reagierende Verbindung zwei oder mehr Atomgruppierungen enthält, die als Elektronendonatoren wirken.

25 [0088] Der oder die Komplexbildner können vorteilhaft aus der Gruppe der üblichen Verbindungen gewählt werden, wobei bevorzugt mindestens eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus Weinsäure und deren Anionen, Citronensäure und deren Anionen, Aminopolycarbonsäuren und deren Anionen (wie beispielsweise Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA) und deren Anionen, Nitrolotriessigsäure (NTA) und deren Anionen, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure (HO-EDTA) und deren Anionen, Diethylenaminopentaessigsäure (DPTA) und deren Anionen, trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA) und deren Anionen).

[0089] Der oder die Komplexbildner sind erfindungsgemäß vorteilhaft in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen bevorzugt zu 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu 0,05–2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, enthalten.

30 [0090] Zur Anwendung werden die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen erfindungsgemäß in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

[0091] Erfindungsgemäß können kosmetische und dermatologische Zubereitungen in verschiedenen Formen vorliegen. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn sie eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), darstellen.

40 [0092] Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkombinationen in wässrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung der Haut und der Haare einzufügen.

[0093] Erfindungsgemäß können die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthalrende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyoyle, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

[0094] Insbesondere können erfindungsgemäß verwendete Wirkstoffkombinationen auch mit anderen Antioxidantien und/oder Radikalfängern kombiniert werden.

50 [0095] Vorteilhaft werden solche Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Amino- -säuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodi-propionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxy-

60 fetsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate (z. B.  $\alpha$ -Glycosyrlutin), Ascorbinsäure und deren Derivate, insbesondere Ascorbylpalmitat, Ascorbylphosphat und verwandte Verbindungen, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaresäure, Trihydroxybutyrophonen, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Sesamol, Sesamolin, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid)

# DE 101 41 683 A 1

und die erfahrungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

[0096] Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,025–20 Gew.-%, insbesondere 0,05–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. 5

[0097] Sofern Ascorbinsäure und/oder deren Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0098] Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen. 10

[0099] Erfahrungsgemäß sind Emulsionen vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

[0100] Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe: 15

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkanosäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

[0101] Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexylaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexylfaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyoleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl. 25

[0102] Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr. 30

[0103] Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen. 35

[0104] Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12–15</sub> Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether. 45

[0105] Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12–15</sub>-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12–15</sub> Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12–15</sub>-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat. 50

[0106] Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

[0107] Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden. 55

[0108] Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfahrungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polymethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

[0109] Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat. 60

[0110] Die wässrige Phase der Zubereitungen gemäß der Erfindung enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches

oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopol, beispielsweise Carbo-

pole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, beziehungsweise aus der Gruppe der sogenannten Pemulene, beispielsweise 65

# DE 101 41 683 A 1

Pemulene der Typen TR-1, TR-2, jeweils einzeln oder in Kombination.

[0111] Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

5 [0112] Emulsionen gemäß der Erfindung enthalten vorteilhaft z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und gegebenenfalls einen oder mehrere weitere Emulgatoren, wie sie üblicherweise verwendet werden.

[0113] Als Emulsionen vorliegende Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten gegebenenfalls besonders vorteilhaft einen oder mehrere zusätzliche O/W-Emulgatoren. Solche O/W-Emulgatoren können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten Produkte, z. B.:

- der Fettalkoholethoxylate
- der ethoxylierten Wollwachsalkohole,
- der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel  
 $R-O(-CH_2-CH_2-O)_n-R'$ ,
- der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-COO(-CH_2-CH_2-O)_n-H$ ,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-COO(-CH_2-CH_2-O)_n-R'$ ,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-COO(-CH_2-CH_2-O)_n-C(O)-R'$ ,
- der Polyethylenglycolglycerinfettsäureester
- der ethoxylierten Sorbitanester
- der Cholesterinethoxylate
- der ethoxylierten Triglyceride
- der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel  
 $R-O(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-COOH$  und n eine Zahl von 5 bis 30 darstellen,
- der Polyoxyethylensorbitolfettsäureester,
- der Alkylethersulfate der allgemeinen Formel  
 $R-O(-CH_2-CH_2-O)_n-SO_3-H$
- der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-O(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$ ,
- der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel  
 $R-O(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-R'$ ,
- der propoxylierten Wollwachsalkohole,
- der veresterten Fettsäurepropoxylate  
 $R-COO(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-R'$ ,
- der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-COO(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-C(O)-R'$ ,
- der Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-COO(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$ ,
- der Polypropylenglycolglycerinfettsäureester
- der propoxylierten Sorbitanester
- der Cholesterinpropoxylate
- der propoxylierten Triglyceride
- der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel  
 $R-O(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-CH_2-COOH$
- der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel  
 $R-O(-CH_2-CH(CH_3)-O)_n-SO_3-H$
- der Fettalkoholethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-O-X_n-Y_m-H$ ,
- der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel  
 $R-O-X_n-Y_m-R'$ ,
- der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-COO-X_n-Y_m-R'$ ,
- der Fettsäureethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel  
 $R-COO-X_n-Y_m-H$ .

[0114] Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft werden die eingesetzten polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten O/W-Emulgatoren gewählt aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11–18, ganz besonders vorteilhaft mit mit HLB-Werten von 14,5–15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

[0115] Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkohole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind:

65 Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Poly-

ethylen glycol(20)stearyl ether (Steareth-20),  
 Polyethylenglycol(12)isostearyl ether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearyl ether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearyl ether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearyl ether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearyl ether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearyl ether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearyl ether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearyl ether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearyl ether (Isosteareth-20),  
 Polyethylenglycol(13)cetyl ether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetyl ether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetyl ether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetyl ether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetyl ether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetyl ether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetyl ether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetyl ether (Ceteth-20),  
 Polyethylenglycol(13)isocetyl ether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetyl ether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetyl ether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)-isocetyl ether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetyl ether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetyl ether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetyl ether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetyl ether (Isoceteth-20),  
 Polyethylenglycol(12)oleyl ether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleyl ether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleyl ether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleyl ether (Oleth-15),  
 Polyethylenglycol(12)lauryl ether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)isolauryl ether (Isolaureth-12).  
 Polyethylenglycol(13)cetylstearyl ether (Ceteareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearyl ether (Ceteareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearyl ether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearyl ether (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearyl ether (Ceteareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearyl ether (Ceteareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearyl ether (Ceteareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearyl ether (Ceteareth-20),  
 [0116] Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:  
 Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat,  
 Polyethylenglycol(23)stearat, Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat,  
 Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)-isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat, Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,  
 Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat, Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat  
 [0117] Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden.  
 [0118] Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth 1-4 sulfat vorteilhaft verwendet werden.  
 [0119] Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesteryl ether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt.  
 [0120] Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze)  
 [0121] Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/caprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat/cocoat zu wählen.  
 [0122] Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)-sorbitanmonooleat zu wählen.  
 [0123] Als Emulsionen vorliegende Zubereitungen gemäß der Erfindung enthalten aber auch gegebenenfalls vorteilhaft einen oder mehrere zusätzliche W/O-Emulgatoren. Als solche vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden: Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.  
 [0124] Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearyl ether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.  
 [0125] Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.  
 [0126] Vorteilhaft können Zubereitungen gemäß der Erfindung außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im

# DE 101 41 683 A 1

UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

5 [0127] Enthalten die Zubereitungen gemäß der Erfindung UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- 10 - Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- 15 - Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,
- 20 - 2,4,6-Trianiino-(*p*-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.

[0128] Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filter sind z. B.:

20 - Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;

- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;

25 - Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencampfers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure) bezeichnet.

30 [0129] Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

[0130] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

[0131] Es kann auch von Vorteil sein, die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

[0132] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination von erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäß Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

[0133] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination aus erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination aus erfindungsgemäß Wirkstoffen mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

[0134] Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutz der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind.

55 Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid.

[0135] Auch diese Kombinationen von UVA-Filter und Pigment bzw. Zubereitungen, die diese Kombination enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

[0136] Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zum Schutz der Haare vor UV-Strahlen gemäß der Erfindung handelt es sich beispielsweise um Shampooierungsmittel, Zubereitungen, die beim Spülen der Haare vor oder nach der Shampooierung, vor oder nach der Dauerwellbehandlung, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung der Haare angewendet werden, um Zubereitungen zum Fönen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben oder Entfärben, um eine Frisier- und Behandlungslotion, einen Haarlack oder um Dauerwellmittel.

[0137] Die kosmetischen und dermatologischen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektroyte, Substanzen gegen das Fettent

der Haare.

[0138] Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- (unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische Unbedenklichkeit auszeichnen. 5

[0139] Die Anionen werden gemäß der Erfindung bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonate. 10

[0140] Kosmetische Zubereitungen, die ein Hautreinigungsmittel oder Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen, die erfundungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampooierungsmittel vorliegen. 15

[0141] Liegen die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in Form einer Lotion vor, die ausgespült und z. B. vor oder nach der Entfärbung, vor oder nach der Shampooierung, zwischen zwei Shampooierungsschritten, vor oder nach der Dauerwellbehandlung angewendet wird, so handelt es sich dabei z. B. um wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, die gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen enthalten, deren Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, liegen kann. 20

[0142] Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält mindestens ein kationisches, anionisches, nicht-ionisches oder amphoteres Polymer oder auch Gemische derselben, sowie erfundungsgemäß verwendete Wirkstoffkombinationen in wirksamer Konzentration. Die Menge der verwendeten Polymeren liegt z. B. zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 Gew.-%. 25

[0143] Erfundungsgemäß können kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt an erfundungsgemäßen Wirkstoffen und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z. B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z. B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglycolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z. B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten. 30

[0144] Vorzugsweise beträgt die Menge an erfundungsgemäßem Wirkstoff in einem für die Haare bestimmten Mittel 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. 35

[0145] Wäßrige kosmetische Reinigungsmittel oder für die wäßrige Reinigung bestimmte wasserarme oder wasserfreie Reinigungsmittelkonzentrate gemäß der Erfindung können anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten, beispielsweise

- herkömmliche Seifen, z. B. Fettsäuresalze des Natriums
- Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate
- Sulfoacetate
- Sulfobetaine
- Sarcosinate
- Amidosulfobetaine
- Sulfosuccinate
- Sulfobetaine-säurehalbester
- Alkylethercarboxylate
- Eiweiß-Fettsäure-Kondensate
- Alkylbetaine und Amidobetaine
- Fettsäurealkanolamide
- Polyglycolether-Derivate

40

45

50

55

60

65

[0146] Kosmetische Zubereitungen, die kosmetische Reinigungszubereitungen für die Haut darstellen, können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten neben erfundungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gegebenenfalls einen oder mehrere Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann in einer Konzentration zwischen 1 und 94 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. 55

[0147] Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampooierungsmittel darstellen, enthalten neben einem wirksamen Gehalt an erfundungsgemäßem Wirkstoff vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gegebenenfalls einen erfundungsgemäßes Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 94 Gew.-% in dem Shampooierungsmittel vorliegen. 60

[0148] Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung enthalten außer gegebenenfalls den vorgenannten Tensiden Wasser und gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen. 65

# DE 101 41 683 A 1

[0149] Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein kosmetisches Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor oxidativen bzw. photooxidativen Prozessen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein kosmetisches Mittel, welches eine wirksame Konzentration an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen enthält, in ausreichender Menge auf die Haut oder Haare aufbringt.

5 [0150] Vorzugsweise beträgt die Menge an erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombinationen in diesen Zubereitungen 0,1–20 Gew.-%, bevorzugt 0,5–10 Gew.-%, insbesondere 1,0–5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0151] Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in an sich bekannter Weise erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in kosmetische und dermatologische Formulierungen einarbeitet.

10 [0152] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen. Der Retinol- $\gamma$ -Cyclodextrin-Komplex ist gemäß der Offenbarung in EP 867 175 erhältlich.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 101 41 683 A 1

## Beispielrezepturen Stifte

| INCI                                 | Lippen-stift | Abdeck-stift | Foun-dation<br>Stift | Sonnen-schutz-<br>stift | Lippen-<br>stift |
|--------------------------------------|--------------|--------------|----------------------|-------------------------|------------------|
| Rizinusöl                            | ad.100       |              |                      |                         | 3,0              |
| Capryl-/Caprinsäure Triglycerid      | 20,0         | 5,0          | 5,0                  | 8,0                     | 3,0              |
| Octyldodecanol                       | 20,0         | 5,0          | 5,0                  | 8,0                     | 6,0              |
| Paraffinöl                           |              |              |                      |                         | 1,0              |
| Pentaerythrityl Tetraisostearat      |              | 4,0          |                      | 8,0                     |                  |
| Carylcarbonat                        |              |              | 5,0                  |                         |                  |
| Isopropylpalmitat                    |              |              |                      |                         | 2,0              |
| Jojobaöl                             | 6,0          | 1,0          | 1,0                  | 1,0                     | 1,0              |
| Lanolin Öl                           | 5,0          |              |                      |                         | 1,0              |
| Simethicon                           |              | 0,5          | 0,5                  |                         | 0,5              |
| PEG-45/ Dodecyl Glycol Co-polymer    |              | 3,5          | 2,0                  | 2,0                     | 2,0              |
| Polyglyceryl-3 Diisostearat          | 3,7          |              | 1,5                  | 2,0                     | 2,4              |
| Bis-Diglyceryl Polyacetylcaprat-2    |              | 2,0          |                      |                         |                  |
| Cetearyl Alkohol                     | 6,0          |              |                      | 1,0                     |                  |
| Cetylpalmitat                        | 7,5          |              |                      |                         | 1,0              |
| C16-36 Alkyl Stearat                 |              | 1,0          | 2,0                  | 1,0                     |                  |
| C18-38 Alkyl Hydroxystearoyl Stearat |              |              |                      |                         |                  |
| C20-40 Alkyl Stearat                 | 16,0         | 8,0          | 8,0                  | 9,0                     | 8,0              |
| Carnaubawachs                        |              | 1,5          | 0,5                  | 2,0                     | 2,0              |
| Bienenwachs                          | 6,0          |              |                      |                         |                  |
| PVP / Eicosen Copolymer              |              |              |                      | 1,0                     | 0,2              |
| Butyl Methoxydibenzoylmethan         |              |              |                      | 1,0                     |                  |
| mikronisiertes Titandioxid           |              | 2,0          | 1,0                  | 4,0                     |                  |
| 4-Methylbenzyliden Campher           |              |              |                      | 3,6                     | 2,0              |
| Octyl Methoxycinnamat                | 3,0          | 2,0          | 2,0                  | 3,6                     | 2,5              |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 101 41 683 A 1

|    |  |      |        |        |        |        |
|----|--|------|--------|--------|--------|--------|
|    | Nylon-12   |      | 3,0    |        |        |        |
| 5  | BiOCl3   |      |        | 3,0    |        |        |
|    | Bornitrid  |      |        |        | 3,0    | 1,0    |
| 10 | Lauroyl Lysin  | 0,5  | 0,5    |        |        |        |
|    | Polymethylsilsesquioxan  |      |        | 0,5    | 1,0    |        |
|    | PMMA   |      | 6,0    | 3,0    |        |        |
| 15 | Interferenz Pigmente   | 0,8  |        | 1,0    |        |        |
|    | Titandioxid, Cl 77891  | 1,0  | 5,0    | 3,6    | 1,2    |        |
| 20 | Eisenoxide Cl 77491, 77492,<br>77499   | 1,26 | 3,6    | 1,8    | 0,8    |        |
|    | D&C Rot 7  | 1,9  |        |        |        | 0,6    |
|    | D&C Rot 6  |      |        |        |        | 0,2    |
| 25 | FD&C Blau 1  |      |        |        |        | 0,05   |
|    | D&C Rot 21   | 0,05 |        |        |        |        |
| 30 | FD&C Gelb 6  |      |        |        |        | 0,2    |
|    | D&C Rot 28   | 0,05 |        |        |        |        |
|    | D&C Rot 34   | 0,8  |        |        |        | 0,5    |
| 35 | Diammonium Citrat  | 0,08 |        |        |        |        |
|    | Cyclodextrin   | 0,5  |        |        | 5,0    | 2,0    |
| 40 | Cyclodextrin - Retinol Komplex<br>(Cavamax W8 Retinol, Fa. Wa-<br>cker)            |      |        | 4,0    |        |        |
| 45 | Cyclodextrin - Q10 Komplex<br>(Cavamax W8 Q10, Fa. Wa-<br>cker)                    |      | 10,0   |        |        |        |
| 50 | Zitronensäure  | 0,05 |        | 0,05   |        |        |
|    | Glycerin   |      |        | 10     |        | 10     |
| 55 | Panthenol  |      |        |        | 1,0    |        |
|    | Parfum, Konservierungsmittel,<br>BHT, Neutralisationsmittel, Se-<br>questriemittel | q.s. | q.s.   | q.s.   | q.s.   | q.s.   |
| 60 | Wasser   | 2,5  | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 |

## DE 101 41 683 A 1

Beispielrezepturen O/W Emulsionen

| Inhaltsstoffe                        | 1   | 2   | 3    | 4   | 5   | 6   |
|--------------------------------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| PEG-40 Stearat                       | 1,5 | 2,0 |      |     |     |     |
| PEG-100 Stearat                      |     |     |      |     |     | 0,5 |
| Glyceryl Stearat                     | 0,5 | 1,2 |      |     | 1,2 | 3,0 |
| Ceteareth-20                         | 1,0 |     |      |     |     |     |
| Polyglyceryl-3 Methylglucose Stearat |     |     |      | 3,5 |     |     |
| Sorbitan Stearat                     |     |     |      | 1,5 | 0,5 |     |
| Stearinsäure                         | 2,0 |     |      |     | 3,5 | 2,2 |
| Glyceryl Stearat Citrat              |     |     | 3,5  |     |     |     |
| Cetyl Alkohol                        | 0,5 | 2,0 | 0,75 | 1,0 |     |     |
| Cetylpalmitat                        |     | 1,0 |      |     |     | 2,0 |
| Veegum K = Mg-Al-Silikat             | 0,8 |     |      |     |     | 1,0 |
| Xanthan Gummi                        | 0,2 |     |      |     |     | 0,3 |
| Carbomer                             |     | 0,3 | 0,2  |     |     |     |
| Hydroxyethylcellulose                | 0,2 |     |      | 0,1 |     |     |
| Capryl- / Caprinsäure Triglycerid    |     |     | 2,0  | 3,0 |     | 2,0 |
| Dicaprylylether                      |     | 3,0 | 2,0  | 3,0 |     | 3,0 |
| Octyldodecanol                       |     |     |      | 3,0 |     |     |
| Dimethicon                           | 3,0 | 2,0 |      | 3,0 |     | 3,0 |
| Cyclomethicon                        |     |     | 4,0  | 3,0 |     |     |
| C12-C15 Alkyl Benzoat                | 2,0 |     |      |     |     |     |
| Cetearyl Octanoat                    | 2,0 |     |      |     |     |     |
| Squalan                              | 1,0 |     |      |     | 1,0 | 6,0 |
| PPG -15 Stearylether                 | 2,0 | 2,0 | 3,0  |     |     |     |
| Vaseline                             |     |     |      |     |     |     |
| Hydrierte Kokosglyceride             | 2,0 |     |      |     | 2,0 |     |
| Hydrierte Polydecen                  |     | 2,0 |      |     |     | 2,2 |
| Stearyl Dimethicon                   | 9,0 |     |      |     | 1,0 | 1,0 |
| Bienenwachs                          |     |     |      |     | 3,0 |     |
| Carnaubawachs                        |     |     |      |     | 3,0 |     |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 101 41 683 A 1

|    |   |        |        |        |        |        |
|----|---|--------|--------|--------|--------|--------|
|    | Paraffinwachs   |        |        |        | 4,0    |        |
| 5  | Octyl Methoxy Cinnamat  | 2,0    | 2,0    | 2,0    |        |        |
|    | mikronisiertes Titandioxid  |        |        | 2,0    |        |        |
| 10 | Butyl Methoxy Dibenzoylmethan   |        |        | 0,5    |        |        |
|    | Distärke Phosphat   |        |        | 4,0    |        |        |
| 15 | Nylon-12  |        |        |        | 5,0    |        |
|    | Kaolin  |        |        |        | 1,0    | 2,0    |
| 20 | Talkum  |        | 1,0    |        |        | 5,0    |
|    | Natrium Stärke Octenylsuccinat  | 1,5    |        |        |        |        |
| 25 | Eisenoxide Cl 77491, 77492, 77499   | 1,2    |        |        | 2,6    | 8,0    |
|    | Titandioxid, Cl 77891   | 3,8    |        |        | 4,5    |        |
| 30 | Ultramarin, Cl 77007  | 0,5    |        |        | 0,6    | 2,0    |
|    | Chromoxid, Cl 77288   |        |        |        |        | 0,6    |
| 35 | Interferenz Pigmente  | 0,8    | 3,0    | 6,0    |        | 4,0    |
|    | Polymethylsilsesquioxan   |        |        |        |        | 1,0    |
| 40 | Cyclodextrin  | 5,0    |        |        |        | 2,0    |
|    | Cyclodextrin - Retinol Komplex (Cavamax W8 Retinol Komplex, Fa. Wacker)           |        | 10,0   |        | 5,0    |        |
| 45 | Cyclodextrin - Q10 Komplex (Cavamax W8 Q10 Komplex, Fa. Wacker)                   |        |        | 6,0    |        | 2,0    |
|    | Glycerin  | 2,0    | 2,0    | 5,0    | 10,0   | 3,0    |
| 50 | PVP Copolymer   |        |        |        |        | 1,0    |
|    | Parfum, Antioxidans, Neutralisationsmittel, Sequestermittel, Konservierungsmittel | q.s.   | q.s.   | q.s.   | q.s.   | q.s.   |
|    | Wasser  | ad 100 |

55

60

65

## DE 101 41 683 A 1

## W/O-Emulsionen

|   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|---|------|------|------|------|------|
| Triglycerinistearat                         | 1,0  | ---  | ---  | 2,0  | ---  |
| Diglycerindipolyhydroxystearat              | 3,0  | ---  | ---  | 3,0  | ---  |
| PEG-30 Dipolyhydroxystearat                 | ---  | 3,0  | ---  | ---  | 5,0  |
| Cetyltrimethiconcopolyol                    | ---  | ---  | 2,5  | ---  | 1,0  |
| Paraffinöl                                  | 12,5 | 10,0 | 8,0  | 5,0  | 17,5 |
| Vaseline                                    | 8,0  | 6,0  | 5,0  | 12,0 | 2,5  |
| hydrierte Kokosglyceride                    | 2,0  | 1,0  | 2,5  | 5,0  | 0,25 |
| Decyloleat                                  | 0,5  | 0,75 | 1,0  | 2,0  | 0,25 |
| Octydodecanol                               | 0,5  | 1,0  | 0,75 | 3,0  | 0,25 |
| Aluminiumstearat                            | 0,4  | 0,3  | 0,6  | 1,0  | 0,05 |
| Magnesiumstearat                            | 0,1  | 0,05 | 0,15 | 0,5  | 1,0  |
| hydriertes Rizinusöl                        | 0,5  | 0,75 | 1,0  | 2,5  | 5,0  |
| Cyclomethicon                               | 1,0  | 1,0  | 3,0  | 5,0  | 1,0  |
| hydriertes Polyisobuten                     | 0,5  | 0,3  | 1,0  | 1,25 | 3,0  |
| Capryl/Caprinsäuretriglycerid               | 3,0  | 5,0  | 5,0  | 6,5  | 10,0 |
| Magnesiumsulfat                             | 0,5  | 0,6  | 0,5  | 0,7  | 1,0  |
| Glycerin                                    | 3,0  | 5,0  | 10,0 | 15,0 | 1,5  |
| Ethanol                                     | 2,0  | ---  | 5,0  | ---  | ---  |
| Cyclodextrin                                | 2,0  |      |      | 10,0 |      |
| Cyclodextrin – Retinol Komplex              |      | 5,0  |      |      | 10,0 |
| Cyclodextrin - Q10 Komplex                  |      |      | 5,0  |      |      |
| Natrium Stärke Octenylsuccinat              | 0,25 |      |      |      | 0,75 |
| Nylon-12                                    |      | 2,0  |      |      |      |
| Bornitrid                                   |      |      |      | 5,0  |      |
| Dimethicon / Vinyl Dimethicon Cross-polymer |      |      | 3,0  |      |      |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 101 41 683 A 1

|  |                        |        |        |        |        |     |
|--|------------------------|--------|--------|--------|--------|-----|
| 5  | Titandioxid, Cl 777891 | 3,6    | 4,0    | 3,6    | 2,2    | 5,2 |
| Eisenoxide, Cl 77491, 77492, 77499             | 2,2                    | 2,2    | 2,2    | 1,2    | 2,8    |     |
| Ultramarin; Cl 77007                           | 0,4                    | 0,4    | 0,4    |        | 0,4    |     |
| 10 Parfum, Konservierungsmittel, Zitronensäure | q.s.                   | q.s.   | q.s.   | q.s.   | q.s.   |     |
| Wasser   | ad 100                 | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 |     |

15

Gele, Tonics

|  |        | 1      | 2      | 3      | 4      | 5    |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 20   | PEG-8  | 2,0    |        |        |        |      |
| PEG-40 Hydrogeniertes Rizinusöl  |        |        |        | 1,0    |        | 1,0  |
| 25 Phenylbenzimidazol Sulfonsäure  |        |        |        | 2,0    |        | 0,5  |
| Hydroxypropylethyl Cellulose   |        | 0,5    |        |        |        |      |
| 30 Carbomer  | 0,2    |        |        |        | 0,7    |      |
| Xanthan Gum  | 0,5    |        |        |        |        |      |
| Aristoflex AVC   |        |        |        |        | 0,2    | 1,0  |
| 35 Glycerin  | 3,0    | 5,0    | 5,0    | 5,0    | 5,0    | 1,5  |
| Propyleneglycol  |        |        |        | 1,0    |        |      |
| 40 Ethanol   | 2,0    |        | 1,0    |        |        | 2,0  |
| Cyclodextrin   | 2,0    |        |        |        | 10,0   |      |
| 45 Cyclodextrin – Retinol Komplex  |        | 5,0    |        |        |        | 10,0 |
| Cyclodextrin - Q10 Komplex   |        |        |        | 5,0    |        |      |
| Karminrot, Cl 75470  |        |        |        |        | 0,5    | 0,5  |
| 50 CI 14720  | 0,15   | 0,12   | 0,20   | 0,05   |        |      |
| CI 19140   | 0,1    | 0,2    | 0,1    |        |        |      |
| 55 CI 28440  | 0,23   |        | 0,23   |        |        | 0,02 |
| Parfum, Konservierungsmittel, Zitronensäure, Sequestriermittel, Antioxidantien | q.s.   | q.s.   | q.s.   | q.s.   | q.s.   |      |
| 60 Wasser  | ad 100 |      |

65

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem Cyclodextrin zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verbesserter Verteilbarkeit von mindestens einem anorganischen Pigment auf der Haut 5
2. Verwendung von Wirkstoffkombinationen aus mindestens einem Cyclodextrin und mindestens einem anorganischen Pigment zur Herstellung kosmetischer und dermatologischer Zubereitungen mit verringriger Klebrigkeits- bzw. Schmierigkeit.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Gewichtsverhältnisse zwischen mindestens einem Cyclodextrin einerseits und mindestens einem anorganischen Pigment andererseits aus dem Bereich von 50 : 1 bis 1 : 50, vorteilhaft aus dem Bereich von 10 : 1 bis 1 : 50, insbesondere vorteilhaft 2 : 1 bis 1 : 2 gewählt werden. 10
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an Cyclodextrinen, insbesondere  $\beta$ -Cyclodextrin und/oder  $\gamma$ -Cyclodextrin in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich von 0,05–20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5–10,0 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. 15
5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an mindestens einem anorganischen Pigment in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich von 0,05–20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5–10,0 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**